

US 5965324

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-39499

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51)Int.Cl. ⁸		識別記号	庁内整理番号	F I			技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3		G 0 3 F	7/004	5 0 3	
	7/00	5 0 3			7/00	5 0 3	
	7/027	5 0 2			7/027	5 0 2	
	7/031				7/031		
	7/038				7/038		
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 18 頁) 最終頁に続く							

(21) 出願番号	特願平8-194675	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 7 月24日	(72) 発明者	大久保 公彦 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	中山 憲卓 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 光開始剤、光重合組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成感光材料及び平版印刷版の作成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 488nmまたは532nm付近の波長域で書込が出来、解像度、感度の良好な画像を形成できる光重合組成物、光開始剤、上記波長域の光により高感度に発生するラジカル発生方法、上記の波長域に高い感光性

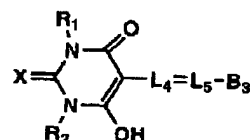
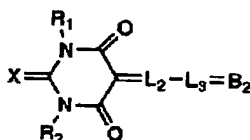
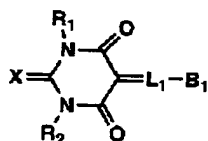
を有し、かつ保存安定性に優れた感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法の提供。

【解決手段】 ラジカル発生剤及び下記一般式(1)、(2)または(3)で表される色素を含有する光開始剤。

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)



〔式中、R₁、R₂ は水素原子又は一価の置換基、X は酸素原子又は硫黄原子、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅

は窒素原子またはメチン基、B₁、B₂、B₃ は5員又は6員の芳香族環残基又はヘテロ環残基を表す。〕

【特許請求の範囲】

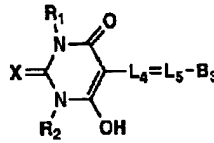
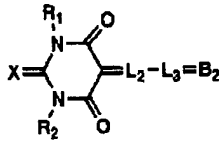
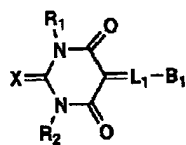
【請求項1】 ラジカル発生剤及び下記一般式(1)、

(2) または (3) で表される色素を含有することを特

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)



【式中、R₁、R₂は水素原子又は一価の置換基を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅は窒素原子またはメチン基を表し、B₁、B₂、B₃は5員又は6員の芳香族環残基又はヘテロ環残基を表す。】

【請求項2】 重合促進剤としてアミン化合物又はイオウ化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の光開始剤。

【請求項3】 エチレン性不飽和結合を有する化合物及び請求項1又は2に記載の光開始剤を含有することを特徴とする光重合組成物。

【請求項4】 ラジカル発生剤が有機過酸化物、オニウム塩、ハロゲン化トリアジン、鉄アレーン錯体、ビスイミダゾール、チタノセン化合物又は有機過酸化物体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光開始剤。

【請求項5】 ラジカル発生剤が有機過酸化物、オニウム塩、ハロゲン化トリアジン、鉄アレーン錯体、ビスイミダゾール、チタノセン化合物又は有機過酸化物体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項3に記載の光重合組成物。

【請求項6】 チタノセン化合物及び前記一般式(2)または一般式(3)で表される色素を含有することを特徴とする光開始剤。

【請求項7】 チタノセン化合物及び前記一般式(2)または一般式(3)で表される色素を含有することを特徴とする光重合組成物。

【請求項8】 請求項1～4の何れか1項に記載の光開始剤を488nmまたは532nmの波長のレーザー光で露光することを特徴とするラジカル発生方法。

【請求項9】 親水性支持体上に少なくとも感光性層及び保護層とをこの順に設けてなる平版印刷版作成用感光材料において、該感光性層はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物、バインダー成分、請求項3、5又は7に記載の光重合組成物を含有していることを特徴とする平版印刷版作成用感光材料。

【請求項10】 親水性支持体上に少なくとも感光性層及び保護層とをこの順に設けてなる平版印刷版作成用感光材料において、該感光性層はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物、バインダー成分、請求項3、5又は7に記載の光重合組成物を含有していること

徴とする光開始剤。

【化1】

を特徴とする平版印刷版作成用感光材料を用いる平版印刷版の作成方法において、該感光層に488nm又は532nmの波長のレーザー光で像様に走査露光を行なった後、保護層及び感光性層の未露光部を溶出除去することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な増感色素とラジカル発生剤を用いた光開始剤、光重合組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料および平版印刷版の作成方法、に関し、更に詳しくは、増感色素としてバルビツール酸又はチオバルビツール酸系のメチン、アゾ、アゾメチンおよびジメチン増感色素とラジカル発生剤を用いた光開始剤、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を可視光線の露光により短時間に重合させ、例えば、インキ、感光性印刷版、フォトレジスト、ダイレクト刷版材料、製版用プルーフ材料、ホログラム材料、封止剤、接着剤、光造形材料等の分野において、良好な物性を持った硬化物を得るための光重合組成物、ラジカル発生方法、平版印刷版作成用感光材料および平版印刷版の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体レーザー、YAGレーザーは、安定性、小型、メンテナンスの容易性などの点から、画像記録用としてレーザーとして用いられることが多くなってきている。これらのレーザーは低波長化がすすんでおり、特に、YAG(1064nm)のSHGを用いたレーザー(532nm)などが実用化されている。

【0003】半導体レーザーやYAGレーザーなどのレーザーを用いて像様露光を行うことでラジカル重合させて露光部を硬化し、未露光部との物性を変化させて現像により画像形成する方法が知られている。

【0004】画像形成を行うためにはレーザー光源の波長に適した感材を選択する必要があり、ラジカル重合の光開始剤として、ラジカル発生剤は数多く研究されているが、いずれも、単独では紫外部にしか吸収をもたないものが多く、通常は光源の波長にあわせた増感色素を組み合わせる。

【0005】488nmのアルゴンレーザーや532nmのW-YAGレーザーの光源に対応した増感色素とラジカル発生剤の組み合わせ(以下開始剤系)も、さまざまな

ものが知られている。

【0006】たとえば、米国特許第2,850,445号にはある種の光還元性染料が効果的な増感色素として記載されている。また、特公昭44-20189号には染料とアミンの複合開始系、特公昭45-37377号にはビイミダゾールとラジカル発生剤および染料の系、特公昭47-2528号、特開昭54-155292号にはビイミダゾールとジアルキルアミノベンジリデンケトンの系、特開昭58-15503号にはケト置換クマリン化合物と活性ハロゲン化物の系、特開昭54-15102号には置換トリアジンとメロシアン色素の系が提案されているが、いずれも、感度が低く、保存性が悪いなどの問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の問題点を改良すべく為されたものである。即ち、本発明の第1の目的は、488nmまたは532nm付近で書込が出来、解像度、感度の良好な画像を形成できる光重合組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、保存性の良好な光重合組成物の提供にある。本発明の第3の目的は、488nmまたは532nm付近の光により高感度にラジカルを発生するラジカル発生方法の提供にある。第4の目的は488nmまたは532nm付近

の波長域に高い感光性を有し、かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用の感光材料及びそれを用いた平版印刷版の作成方法を提供することにある。第5の目的は高感度の光開始剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、特定のバルビツール酸又はチオバルビツール酸メチン系、バルビツール酸又はチオバルビツール酸アゾ系、バルビツール酸又はチオバルビツール酸アゾメチン系並びにバルビツール酸又はチオバルビツール酸ジメチン系色素を従来用いられているラジカル発生剤と組み合わせた488nmまたは532nmの可視光を吸収しラジカル発生能を有する開始剤系が、高感度でかつ保存性すぐれるという予期せざる結果を見出し本発明を完成するに至った。

【0009】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0010】1. ラジカル発生剤及び下記一般式

(1)、(2)または(3)で表される色素を含有することを特徴とする光開始剤。

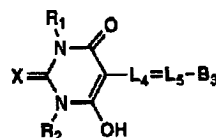
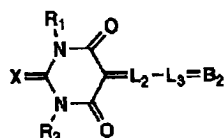
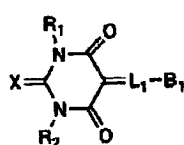
【0011】

【化2】

一般式(1)

一般式(2)

一般式(3)



【0012】式中、R₁、R₂は水素原子又は一価の置換基を表し、Xは酸素原子又は硫黄原子を表し、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅は窒素原子またはメチン基を表し、B₁、B₂、B₃は5員又は6員の芳香族環残基又はヘテロ環残基を表す。

【0013】2. 重合促進剤としてアミン化合物又はイオウ化合物を含有することを特徴とする前記1に記載の光開始剤。

【0014】3. エチレン性不飽和結合を有する化合物及び前記1又は2に記載の光開始剤を含有することを特徴とする光重合組成物。

【0015】4. ラジカル発生剤が有機過酸化物、オニウム塩、ハロゲン化トリアジン、鉄アレーン錯体、ビスイミダゾール、チタノセン化合物又は有機過酸化物体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記1又は2に記載の光開始剤。

【0016】5. ラジカル発生剤が有機過酸化物、オニウム塩、ハロゲン化トリアジン、鉄アレーン錯体、ビスイミダゾール、チタノセン化合物又は有機過酸化物体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする前記3に記載の光重合組成物。

【0017】6. チタノセン化合物及び前記一般式

(2)または一般式(3)で表される色素を含有することを特徴とする光開始剤。

【0018】7. チタノセン化合物及び前記一般式

(2)または一般式(3)で表される色素を含有することを特徴とする光重合組成物。

【0019】8. 前記1～4の何れか1項に記載の光開始剤を488nmまたは532nmの波長のレーザー光で露光することを特徴とするラジカル発生方法。

【0020】9. 親水性支持体上に少なくとも感光性層及び保護層とをこの順に設けてなる平版印刷版作成用感光材料において、該感光性層はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物、バインダー成分、前記3、5又は7に記載の光重合組成物を含有していることを特徴とする平版印刷版作成用感光材料。

【0021】10. 親水性支持体上に少なくとも感光性層及び保護層とをこの順に設けてなる平版印刷版作成用感光材料であり、該感光性層はエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物、バインダー成分、前記3、5又は7に記載の光重合組成物を含有していることを特徴とする平版印刷版作成用感光性材料を用いる平版

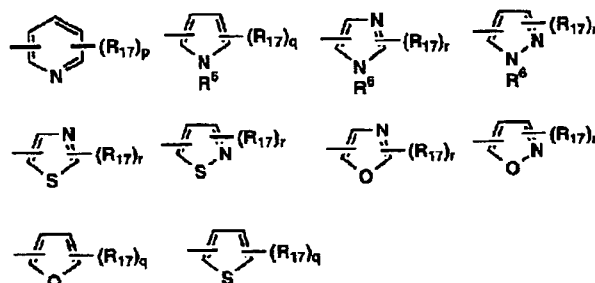
印刷版の作成方法において、該感光層に488nm又は532nmの波長のレーザー光で像様に走査露光を行なった後、保護層及び感光性層の未露光部を溶出除去することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【0022】以下、本発明を更に詳細に述べる。

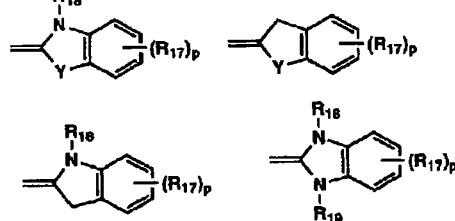
【0023】まず、前記一般式(1)、(2)及び(3)で表される増感色素について詳述する。

一般式(4)

B^1, B^3



B^2



【0026】一般式(4)において、 R_{17} は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-O$ 、 R_{18} 、 $-SR_{18}$ 、 $-NR_{19}$ 、 R_{20} を表し、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 Y は酸素原子又は硫黄原子を表し、 p は0~4の整数を表し、 q は0~3の整数を表し、 r は0~2の整数を表す。 p 、 q 、 r がそれぞれ2以上の時、複数ある R_{17} はそれぞれ同じでも異なってもよく、また環を形成しても良い。

【0027】一般式(1)、(2)、(3)及び(4)における R_1 、 R_2 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} で表されるアルキル基としては、炭素数1~12の鎖状又は環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、ベンジル、フェネチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の各基)が好ましく、置換基を有していてもよい。

【0028】 R_1 、 R_2 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} で表されるアリール基は、炭素数6~12のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル)が好ましく、置換基を有していてもよい。

【0029】 R_1 、 R_2 で表される複素環残基は、5又は

【0024】一般式(1)、(2)及び(3)中の B_1 、 B_2 および B_3 は5員、6員の2価の芳香族環残基又はヘテロ環残基を表し、具体的には下記一般式(4)で表される。

【0025】

【化3】

6員の複素環残基(例えば、オキサゾリル環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、フラン環、チオフェン環、スルホラン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環、クマリン環等の残基)が好ましく、置換基を有していてもよい。

【0030】 R_1 、 R_2 で表されるアルケニル基は、炭素数2~12のアルケニル基(例えば、ビニル、アリル、1-プロペニル、2-ペンテニル、1,3-ブタジエニル等の各基)が好ましい。

【0031】 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 は窒素原子またはメチン基を表し、該メチン基は、無置換でも置換していてもよい。

【0032】上記した各基が有していてもよい置換基は、例えば、カルボン酸基、炭素数1~12のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、 n -オクタンスルホンアミド等の各基)、炭素数0~12のスルファモイル基(例えば、無置換のスルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、ブチルスルファモイル等の各基)、炭素数2~12のスルホニルカルバモイル基(例えば、メタンスルホニルカルバモイル、プロパンスルホニルカルバモイル、ベンゼンスルホニルカル

ルバモイル等の各基)、炭素数1~12のアシルスルファモイル基(例えば、アセチルスルファモイル、プロピオニルスルファモイル、ピバロイルスルファモイル、ベンゾイルスルファモイル等の各基)、炭素数1~12の鎖状又は環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチル、ベンジル、フェネチル、4-カルボキシベンジル、2-ジエチルアミノエチル等の各基)、炭素数2~12のアルケニル(例えば、ビニル、アクリル等の各基)、炭素数1~12のアルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の各基)、ハロゲン原子(例えば、F、C1、Br等の各原子)、炭素数0~12のアミノ基(例えば、無置換のアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、カルボキシエチルアミノ等の各基)、炭素数2~12のエステル基(例えば、メトキシカルボニル基)、炭素数1~12のアミド基(例えば、アセチルアミノ、ペンザアミド等の各基)、炭素数1~12のカルバモイル基(例えば、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル等の各基)、炭素数6~12のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3, 5-ジカ

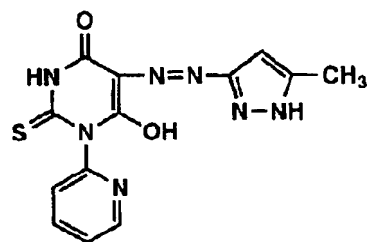
ルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドフェニル等の各基)、炭素数6~10のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-カルボキシフェノキシ、4-メチルフェノキシ、ナフトキシ等の各基)、炭素数1~8のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ等の各基)、炭素数6~10のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等の各基)、炭素数1~10のアシル基(例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル等の各基)、炭素数1~10のスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル等の各基)、炭素数1~10のウレイド基(例えば、ウレイド、メチルウレイド等の各基)、炭素数2~10のウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ等の各基)、シアノ基、水酸基、ニトロ基、複素環残基(例えば、5-カルボキシベンゾオキサゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、ピロール環、ピロリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、ピリミジン環等の残基)等を挙げることができる。

【0033】次に本発明の増感色素の化合物例を挙げる。

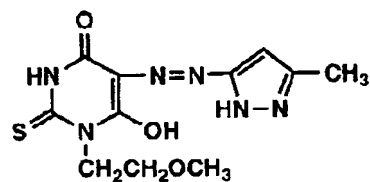
【0034】

【化4】

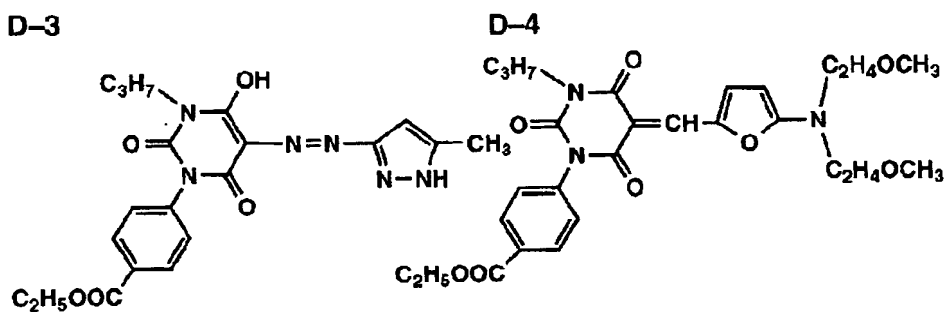
D-1



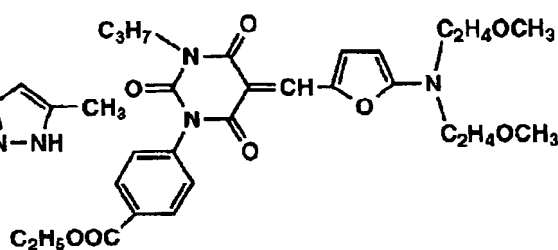
D-2



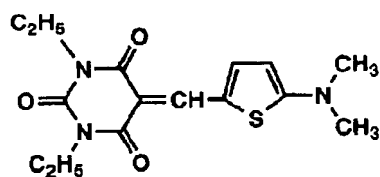
D-3



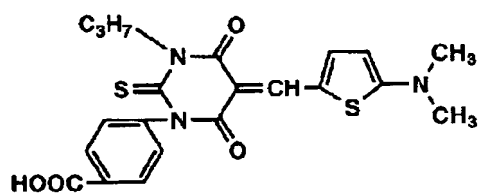
D-4



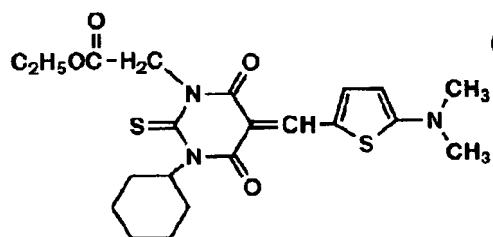
D-5



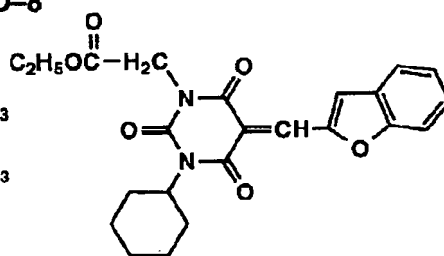
D-6



D-7

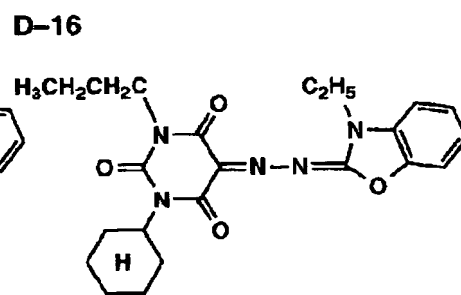
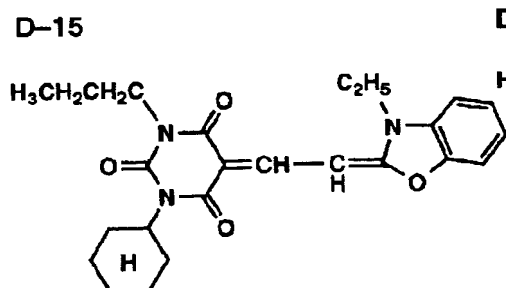
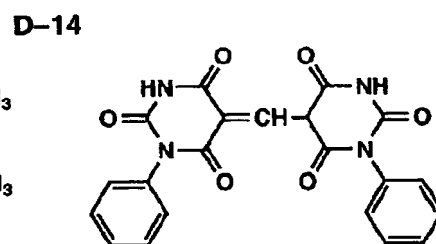
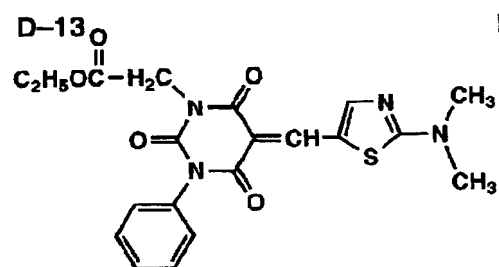
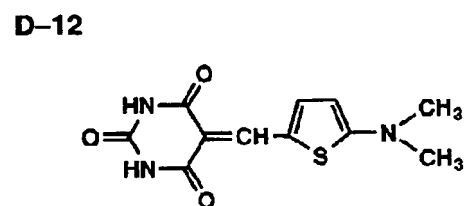
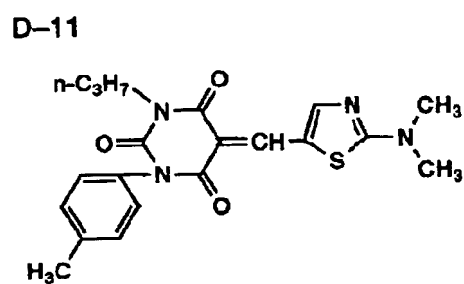
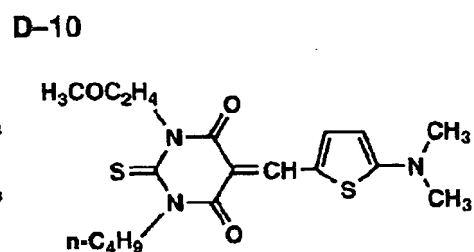
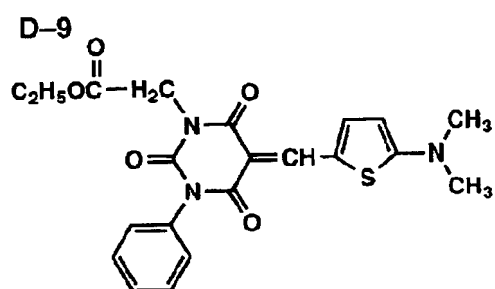


D-8



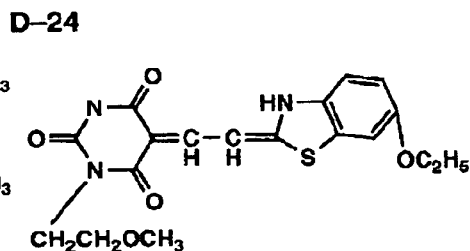
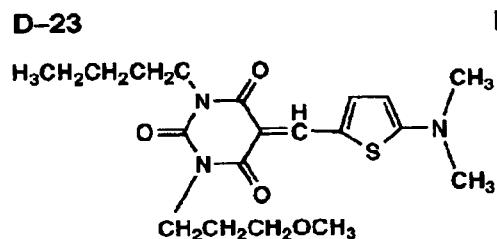
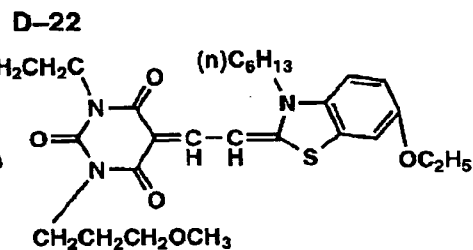
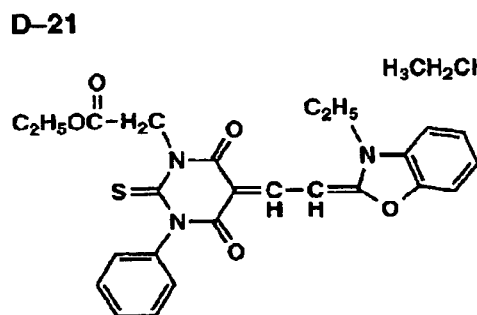
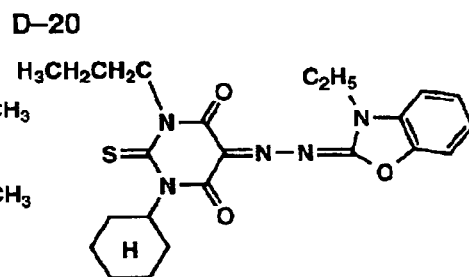
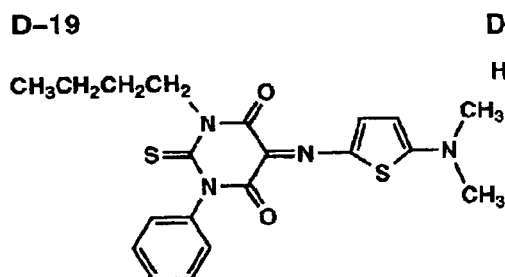
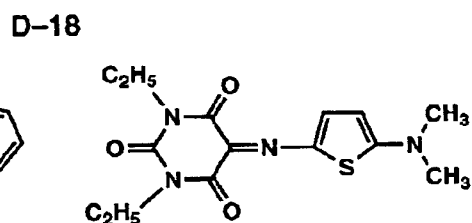
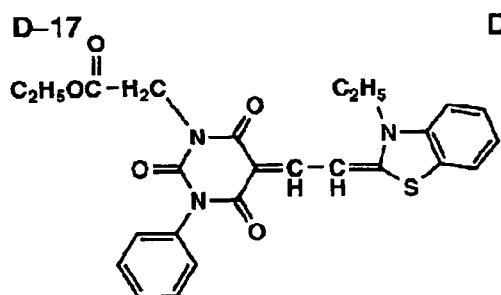
【0035】

【化5】



【0036】

【化6】

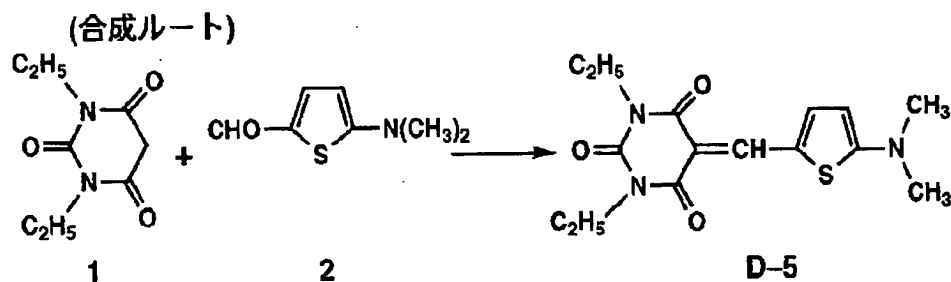


【0037】本発明の増感色素は従来公知の方法により準じて合成できるが以下に合成例を挙げる。

【0038】合成例1（例示色素D-5の合成）

【0039】

【化7】



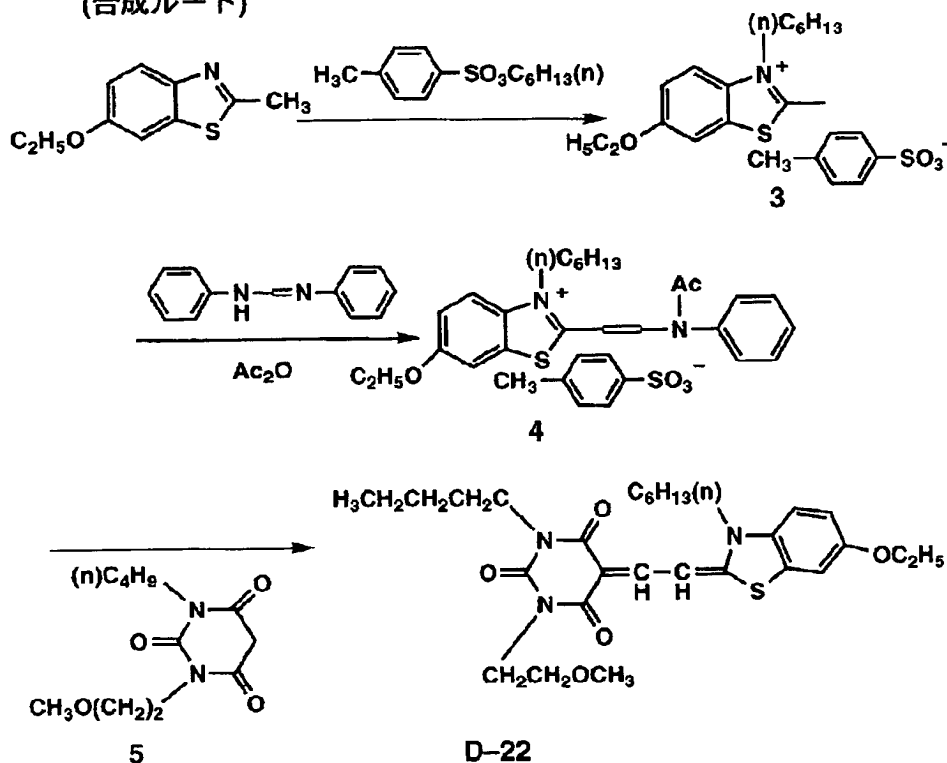
【0040】エタノール30ml中にN, N' -ジエチルバルビツール酸1.84g (化合物(1))とN, N' -ジメチルチオフェンアルデヒド(化合物(2))1.71gを入れ、加熱還流下1時間攪拌した。析出物を濾取し、エタノール-アセトンで洗浄し、乾燥して例

示色素D-5を2.18gを得た。nmr、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0041】合成例2 (例示色素D-22の合成)

【0042】

【化8】



【0043】100mlナスフラスコ中に2-メチル-5-エトキシベンズチアゾール20gとトシル酸n-ブピルをいれ150℃で1時間加熱攪拌した。一晚放置して放冷後、アセトンを加えて結析し、化合物(3)を40g得た。化合物(3)40gとジフェニルホルムアミジン22gを200mlのナスフラスコに入れ、130℃で10分間加熱攪拌した。次に無水酢酸60mlを加え、さらに10分間加熱攪拌した。放冷後、イソプロピルエーテル中に反応液を加えて、生じた沈殿を濾取して化合物(4)を16g得た。

【0044】100mlナスフラスコ中に化合物(4)6.0g、N-ノルマルブチル-N-(3-メトキシ)

エチルバルビツール酸(化合物(5))3.1g、ピリジン20ml、トリエチルアミン1mlを加えて加熱攪拌し、次に無水酢酸3mlを加えた。100℃で30分間加熱攪拌した後、反応液を1規定塩酸水溶液100mlに加え、酢酸エチル80mlで抽出した。この酢酸エチル相を10%重曹水溶液で洗浄した後、減圧濃縮し、生じた沈殿を濾取した。アセトニトリルから再結晶し、3.0gの例示色素D-22を得た。nmr、massスペクトルにより目的物であることを確認した。

【0045】次にラジカル発生剤について説明する。

【0046】ラジカル発生剤として、好ましくはハロゲン化物(α-ハロアセトフェノン類、トリクロロメチル

トリアジン類等)、アゾ化合物、芳香族カルボニル化合物(ベンゾインエステル類、ケタール類、アセトフェノン類、*o*-アシルオキシイミノケトン類、アシルホスフィンオキサイド類等)、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物、過酸化物、鉄アレーン錯体、チタノセン化合物などが挙げられる。

【0047】過酸化物としては、特開昭59-1504号ならびに特開昭61-240807号記載の有機過酸化物を用いることができる。

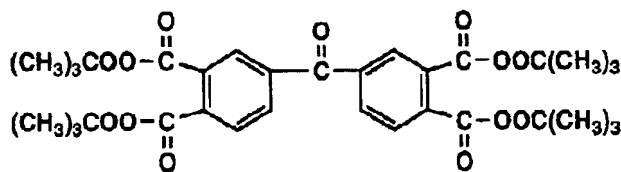
【0048】具体的な化合物としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル、デカノイルパーオキサイド、ウラロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ペンゾイルパーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルシクロヘキサンスルホンイルパーオキサイドなどのジアルシルパーオキサイド類、*tert*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*p*-メタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルクミルパーオキ

サイド、1, 3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノ-*n*-ブチル-4, 4'-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート、*tert*-ブチルパーオキシオクトエート、*tert*-ブチルパーオキシビバレート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカネート、*tert*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエートジ-*tert*-ブチルパーオキシフタレート、*tert*-ブチルパーオキシイソフタレート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサノなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどのパーオキシカーボネート類、コハク酸パーオキシキサイドに代表される水溶性パーオキサイド類が挙げられる。

【0049】好ましくは、特に、下記の構造の有機過酸化物を用いることができる。

【0050】

【化9】

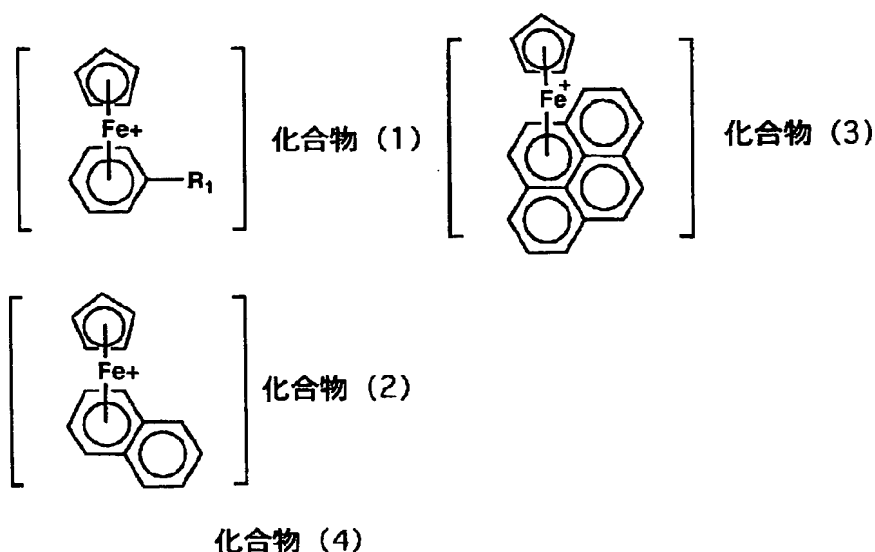


BTTB

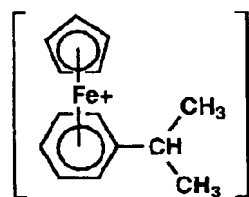
【0051】本発明で好ましく用いることができる鉄アレーン錯体としては下記の構造のものがあげられる。

【0052】

【化10】



好ましくは、



PF_6^-

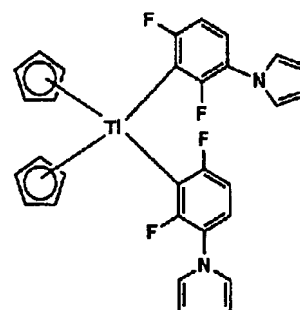
を用いる。

【0053】本発明で好ましく用いることができるチタノセン化合物としては、特に限定されないが、例えば特開昭59-152396号、特開昭61-151197号各公報等に記載されている各種チタノセン化合物から適宜選んで用いることができる。さらに具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-（ピル-1-イル）-フェニ-1-イル（以下、Ti-1という）これらの中で、特に好ましいものは、下記の構造であるTi-1である。

【0054】

【化11】

Ti-1



【0055】本発明では以下のオニウム塩を好ましく用いることができる。

【0056】オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフォニウム塩、スタノニウム塩などがあげられる。

【0057】特公昭55-39162号、特開昭59-14023号及び「マクロモレキュルス (Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物を用いることができる。ヨードニウム塩としては、好ましくは、ジアリールヨードニウム塩を用いることもできる。

【0058】また、オニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩、ジトリルヨードニウム塩、フェニル(p-メトキシフェニル)ヨードニウム塩、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム塩、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム塩、ビス(p-シアノフェニル)ヨードニウム塩等のクロリド、ブロミド、四フッ化ホウ素塩、六フッ化ホウ素塩、六フッ化リン塩、六フ

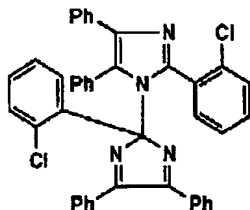
ッ化ヒ素塩、六フッ化アントモン塩、過塩素酸塩、ベンゼンスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸塩、n-ブチルトリフェニルホウ素塩等も挙げられる。

【0059】本発明では2, 4, 5-トリアリールイミダゾール2量体を好ましく用いることができる。

【0060】特開昭55-127550号、特開昭60-202437号に記載されている下記の構造のものを好ましく用いることができる。

【0061】

【化12】



【0062】本発明のラジカル発生剤の添加量は、ラジカル発生剤の種類及び使用形態により異なるが、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物100重量部に対して0.01~10重量部が好ましい。

【0063】支持体としては、紙、合成紙（たとえばポリプロピレンを主成分とする合成紙）、樹脂のフィルムあるいはシート、さらには樹脂を2層以上積層してなるプラスチックフィルムまたはシート、あるいは各種高分子材料、金属、セラミックもしくは木材パルプやセルローズパルプ、サルファイトパルプなどで抄造された紙等に、樹脂層を積層したフィルムまたはシートなどを挙げることができる。

【0064】このような樹脂のフィルムあるいはシートを構成する樹脂としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等のポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン、芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリパラバン酸、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0065】本発明を平版印刷版作成用として用いる場合の感光性層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキまたは蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化処理したプラスチックフィルム等が挙げられ

る。これらの内好ましいのは、アルミニウム板である。本発明の支持体としては、砂目立て処理、陽極酸化処理及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板を用いることがより好ましい。これらの処理には公知の方法を用いることができる。砂目立て処理の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。機械的方法としては、例えば、ボール研磨法、ブラシ研磨法、液体ホーニングによる研磨法、バフ研磨法が挙げられる。アルミニウム材の組成等に応じて上述の各種方法を単独あるいは組合せて用いることができる。好ましいのは、電解エッチングによる方法である。

【0066】電解エッチングは、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸等の酸の単独ないし2種以上混合した浴で行われる。砂目立て処理の後、必要に応じてアルカリあるいは酸の水溶液によってデスマット処理を行い中和して水洗する。

【0067】陽極酸化処理には、電解液として、硫酸、クロム酸、シュウ酸、リン酸、マロン酸等を1種又は2種以上含む溶液を用いアルミニウム板を陽極として電解して行われる。形成された陽極酸化皮膜量は1~50mg/dm²が適当であり、好ましくは10~40mg/dm²である。陽極酸化皮膜量は、例えば、アルミニウム板をリン酸クロム酸溶液に浸漬し、酸化皮膜を溶解し、板の皮膜溶解前後の重量変化測定等から求められる。

【0068】封孔処理は、沸騰水処理、水蒸気処理、ケイ酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理などが具体例として挙げられる。この他にアルミニウム板支持体に対して、水溶性高分子化合物や、フッ化ジルコン等の金属塩水溶液による下引処理を施すこともできる。

【0069】支持体の厚さは通常3~1000μmがよく、8~300μmがより好ましい。

【0070】感光層に用いられるバインダー樹脂としては、公知の種々のポリマーを使用することができる。具体的なバインダーの詳細は、米国特許4,072,527号に記載されており、より好ましくは特開昭54-98613号公報に記載されているような芳香族性水酸基を有する単量体、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-, m-, 又はp-ヒドロキシステチレン、o-, m-, 又はp-ヒドロキシフェニルメタクリレート等他の単量体との共重合体、米国特許第4,123,276号明細書に記載されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位又はヒドロキシエチルメタクリレートを含むポリマー、シェラック、ロジン等の天然樹脂、ポリビニルアルコール、米国特許第3,751,257号明細書に記載されているようなポリアミド樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記載されているような線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレー化樹脂、ビスフェノールAと

エビクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、酢酸セルロース、セルロースアセテートフタレート等のセルロース樹脂が挙げられる。

【0071】バインダー樹脂としては前述の樹脂の中から、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。

【0072】中でも塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルブチラール、スチレン-アクリロニトリル、ポリビニルアセタール、ニトロセルロース、エチルセルロース等の溶剤可溶性ポリマーが好ましい。

【0073】これらのバインダーは、1種又は2種以上を有機溶媒に溶解して用いるだけでなく、ラテックス分散の形で使用してもよい。バインダーの使用量としては、本発明の画像形成材料の目的に応じて、又、単層構成であるか重層構成であるかにより異なるが、支持体1m²当たり1.0～20gが好ましい。

【0074】次にエチレン性不飽和結合を有する化合物について詳述する。

【0075】本発明のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物とは、光重合性組成物が活性光線の照射を受けた場合、光開始剤の作用により付加重合し、硬化するようなエチレン性不飽和二重結合であって、例えば該エチレン性不飽和二重結合の単量体、又は側鎖もしくは主鎖にエチレン性不飽和二重結合を有する重合体である。尚、本発明における単量体の意味するところは、所謂高分子物質に相対する概念であって、従って、狭義の単量体以外に二量体、三量体、オリゴマーをも包含するものである。

【0076】重合可能な化合物としては公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。具体的モノマーとしては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物、あるいはトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステルおよびその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメ

タクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエート等に代えた化合物等を挙げることができる。

【0077】また適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、またはメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した、いわゆるプレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0078】この他に特開昭58-212994号、同61-6649号、同62-46688号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、さらに「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 286～p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会、p. 11～65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。

【0079】これらの中で、分子内に2個以上のアクリル基またはメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、さらに分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。また本発明ではこれらのモノマーあるいはプレポリマーのうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0080】上記エチレン性不飽和基を有する化合物は本発明において感光層中に好ましくは20～80重量部、より好ましくは30～70重量部含有される。

【0081】本発明の感光性層には目的を損なわない範囲であれば、増感剤、重合促進剤、熱重合禁止剤、熱溶融性化合物、酸素補足剤、可塑剤等の他の成分を含有せしめることは任意である。

【0082】増感剤としては特開昭64-13140号に記載のトリアジン系化合物、特開昭64-13141号に記載の芳香族オニウム塩、芳香族ハロニウム塩、特開昭64-13143号に記載の有機過酸化化合物、特公昭45-37377号明や米国特許第3,652,275号に記載のビスイミダゾール化合物、チオール類等が挙げられる。増感剤の添加量は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

【0083】重合促進剤としては、アミン化合物やイオウ化合物(チオール、ジスルフィド等)に代表される重合促進剤や連鎖移動触媒等を添加することが可能である。

【0084】本発明の光重合性組成物に添加可能な重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N、N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4,414,312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-29161号記載のジスルフィド類、米国特許第3,558,322号や特開昭64-1704

8号記載のチオン類、特開平2-21560号記載の α -アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシビリジンチオン類があげられる。特に好ましくはアミン化合物としてはN、N-ジエチルアニリンであり、イオウ化合物としては2-メルカプトベンゾチアゾールである。

【0085】熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えば、ヒドロキノン、ピロガロール、p-メトキシフェノール、カテコール、 β -ナフトール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度添加される。

【0086】酸素クエンチャーとしてはN、Nジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4, 772, 541号の第11カラム58行目から第12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

【0087】可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるいは不飽和カルボン酸エステル類、クエン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

【0088】熱溶解性化合物としては、常温で固体であり、加熱時に可逆的に液体となる化合物が用いられる。前記熱溶解性物質としては、テルピネオール、メントール、1, 4-シクロヘキサジオール、フェノール等のアルコール類、アセトアミド、ベンズアミド等のアミド類、クマリン、ケイ皮酸ベンジル等のエステル類、ジフェニルエーテル、クラウンエーテル等のエーテル類、カンファー、p-メチルアセトフェノン等のケトン類、バニリン、ジメトキシベンズアルデヒド等のアルデヒド類、ノルボルネン、スチルベン等の炭化水素類、マルガリン酸等の高級脂肪酸、エイコサノール等の高級アルコール、パルミチン酸セチル等の高級脂肪酸エステル、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ペヘニルアミン等の高級アミンなどに代表される単分子化合物、蜜ロウ、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、モンタンロウ、カルナバワックス、アミドワックス、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどのワックス類、エステルガム、ロジンマレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂等のロジン誘導体、フェノール樹脂、ケトン樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、テルペン系炭化水素樹脂、シクロペンタジエン樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリプロピラクトン系樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオレフィンオキサイドなどに代表される高分子化合物などを挙げることができる。

【0089】更に必要に応じて感光性層に酸化防止剤、

フィラー、帯電防止剤などを添加しても良い。前記酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ヒドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物などが挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 862~868等に記載の化合物、および写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

【0090】フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレイ、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機樹脂粒子としてはフッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子、帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子などのほか「11290の化学商品」化学工業日報社、p. 875~p. 876などに記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0091】本発明において、感光性層は単層で形成されても良いし、二層以上の複数層で構成されても良い。また複数層で構成する場合は組成の異なる感光性層で構成してもよく、この場合は着色剤を含有しない感光性層を含んでいてもよい。

【0092】本発明において、感光性層の厚みは0.2~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.5~5 μ mである。

【0093】感光性層は形成成分を溶媒に分散あるいは溶解して塗工液を調製し、この塗工液を前記中間層上に直接積層塗布し乾燥するか又は後述するカバーシート上に塗布し乾燥して形成される。

【0094】上記塗工法に用いる溶媒としては、水、アルコール類（例えばエタノール、プロパノール）、セロソルブ類（例えばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ）、芳香族類（例えばトルエン、キシレン、クロルベンゼン）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン）、エステル系溶剤（例えば酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）、塩素系溶剤（例えばクロロホルム、トリクロルエチレン）、アミド系溶剤（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0095】前記塗工には、従来から公知のグラビアロールによる面順次塗り別け塗布法、押し出し塗布法、ワイヤーバー塗布法、ロール塗布法等を採用することができる。

【0096】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0097】（実施例1）

〔支持体の作成〕厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行なった後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後水洗した。次いで、このアルミニウム板を1.0重量部の塩酸水溶液において、温度25℃、電流密度

100A/dm²の条件で交流電流により60秒間電解粗面化を行なった後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行なった。デスマット処理を行なった粗面化アルミニウム板を40%磷酸溶液中で、温度30℃、電流密度4A/dm²の条件で6分間陽極酸化処理を行ない、更に硅酸ソーダで封孔処理を行なって支持体を作成した。

【0098】〔感光層の作成〕上記支持体上に下記処方の感光層を支持体に対して付き量約1.3g/m²となるように塗布した。感光層は塗布後に、80℃で3分間乾燥した。

【0099】

色素（D-5）	0.20重量部
ラジカル発生剤（BTTB）	0.40重量部
M450（ペンタエリスリトールテトラアクリレート ：東亜合成（株）社製）	4.47重量部
フッ素系界面活性剤（メガファックF179：大日本インキ社製）	0.10重量部
重合禁止剤（スミライザーGS：住友化学社製）	0.02重量部
メチルエチルケトン	45重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	45重量部
銅フタロシアニン系顔料（0.3μm）	0.58重量部

〔保護層処方〕上記感光層上に、下記、処方の保護層を支持体に対して付き量約1.3g/m²となるように塗

布した。感光層は塗布後に、80℃で3分間乾燥した。

【0100】

ポリビニルアルコール（ゴーセノールGL-05）	9.9重量部
フッ素系界面活性剤（メガファックF120：大日本インキ社製）	0.1重量部
水	90.0重量部

（実施例2～20）実施例1の色素とラジカル開始剤を表1のように代えて実施例2～20を作成した。尚、チタノセン化合物Ti-1は日本チバガイギー（株）社製

CGI784を用いた。

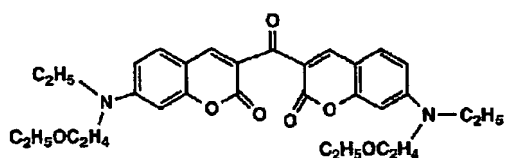
【0101】（実施例21）実施例1の感光層を下記の処方に代えた以外は同様に作成した

色素（D-22）	0.20重量部
ラジカル発生剤（BTTB）	0.40重量部
M450（ペンタエリスリトールテトラアクリレート ：東亜合成（株）社製）	4.47重量部
重合促進剤1（鉄アレーン錯体）	0.45重量部
重合促進剤2（メルカプトベンゾオキサゾール）	0.083重量部
フッ素系界面活性剤（メガファックF179：大日本インキ社製）	0.10重量部
重合禁止剤（スミライザーGS：住友化学社製）	0.02重量部
メチルエチルケトン	45重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	45重量部
銅フタロシアニン系顔料（0.3μm）	0.58重量部

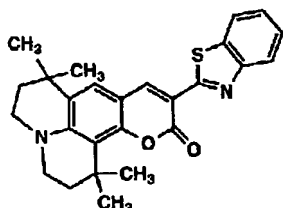
（実施例22～30）同様に実施例21の色素、ラジカル発生剤、重合促進剤1、重合促進剤2を下表のように変更し、感光性樹脂組成物を作成した。チタノセン化合物Ti-1は日本チバガイギー（株）社製CGI784を用いた。

【0102】

【化13】



比較化合物-1



比較化合物-2

実施例	色素	ラジカル開始剤	添加量%	重合促進剤 1	添加量%	重合促進剤 2	添加量%
1	D-5	BTTB	4.0	—	—	—	—
2	D-2	BTTB	4.0	—	—	—	—
3	D-10	BTTB	4.0	—	—	—	—
4	D-15	BTTB	4.0	—	—	—	—
5	D-20	BTTB	4.0	—	—	—	—
6	D-21	BTTB	4.0	—	—	—	—
7	D-22	BTTB	4.0	—	—	—	—
8	D-5	Ti-1	4.0	—	—	—	—
9	D-2	Ti-1	4.0	—	—	—	—
10	D-10	Ti-1	4.0	—	—	—	—
11	D-15	Ti-1	4.0	—	—	—	—
12	D-20	Ti-1	4.0	—	—	—	—
13	D-21	Ti-1	4.0	—	—	—	—
14	D-24	Ti-1	4.0	—	—	—	—
15	D-22	ジフェニヨドニウム塩	4.0	—	—	—	—
16	D-22	1,3,5-トリストリクロロ-S-トリアジン	4.0	—	—	—	—
17	D-22	ビスイソゾール	4.0	—	—	—	—
18	D-22	鉄アレーン錯体	4.0	—	—	—	—
19	D-2	Ti-1	4.0	—	—	—	—
20	D-22	水素素塩化合物	4.0	—	—	—	—
21	D-22	BTTB	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	1,3,5-ペンタメチルアニリン	4.0
22	D-22	BTTB	4.0	鉄アレーン錯体	—	メルカプトベンゾオキサゾール	4.0
23	D-15	BTTB	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	メルカプトベンゾオキサゾール	4.0
24	D-22	Ti-1	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	1,3,5-ペンタメチルアニリン	4.0
25	D-22	Ti-1	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	メルカプトベンゾオキサゾール	4.0
26	D-15	Ti-1	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	メルカプトベンゾオキサゾール	4.0
27	比較化合物-2	BTTB	4.0	—	—	—	—
28	比較化合物-2	BTTB	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	1,3,5-ペンタメチルアニリン	4.0
29	比較化合物-2	BTTB	4.0	—	—	—	—
30	比較化合物-2	BTTB	4.0	鉄アレーン錯体	4.0	1,3,5-ペンタメチルアニリン	4.0

【0104】表1中の鉄アレーン錯体は化10中の化合物(4)である。

【0105】このようにして作成した光重合型平版印刷版について、明室プリンター〔大日本スクリーン（株）

現像液処方

【 0 1 0 3 】

【表 1】

社製 P-627-HA] を用い露光後、下記現像液を用いて30℃、30秒浸漬して未露光部の感光層を溶出したものを、水洗後乾燥して画像を作成し確認した。

【 0 1 0 6 】

A珪酸カリウム（日本化学工業社製： SiO ₂ =26%，K ₂ O=13.5%）	400重量部
水酸化カリウム（50%水溶液）	195重量部
N-フェニルエタノールアミン	6重量部
プロピレングリコール	50重量部
p-tert-ブチル安息香酸	150重量部
亜硫酸カリウム	300重量部
ノニオン活性剤（エマルゲン147：花王社製）	5重量部
グルコン酸（50%水溶液）	100重量部
トリエタノールアミン	25重量部
水	11500重量部
pH=12.5に調整する。	

【0107】得られた各平版印刷版について以下の特性を評価した。結果を表2に示す。

【0108】《汚れの評価》UgraプレートコントロールウェッジPCW82（ミカ電子社製）による画像を、連続諧調ウェッジが3段となるような露光量で作成し、印刷機（ハイデルGTO）で、コート紙、印刷インキ（東洋インキ製造社製：ハイプラスM紅）及び湿し水（コニカ（株）社製：SEU-3の2.5%水溶液）を用いて印刷を行い、印刷初期段階（1000枚程の時点）での印刷物の非画像部の汚れを目視で4段階評価した。

【0109】

◎：全く汚れがなかった

○：僅かに汚れがあった

△：×ほど全面に汚れは出ていないが実用上問題になる程度の汚れが出た
×：全面に汚れが出た
実用上使用できるのは◎と○である。

【0110】《感度評価》作成した平版印刷用原版を、

保護層側が光源側になるようにドラムに巻き付け、ドラムを回転しながら100mW高調波YAGレーザー（DPY315M，LD励起SHG，YAGレーザー（532nm）：ADLAS社製）を用いて露光した。レーザー光強度はガウス分布していると考え、ドラムの回転数を一定にしてレーザー光強度の1/e²に相当する所の線幅と形成された画像の線幅が等しい所の光強度（μW/cm²）を求め、照射時間との積からエネルギー値を求めた。又、488nmはアルゴンレーザーを用いて露光した。

【0111】《保存性評価》露光・現像処理する前の各試料で作成した版を、55℃/20%RHでの強制劣化を3日間行った後、上記と同様に露光・現像を行い、非画像部の抜け性により保存後の現像性の評価とした。

又、上記と同様に印刷評価も行った。

【0112】得られた結果を以下に示す。

【0113】

【表2】

実施例	488nm 感度 mJ	488nm 保存性	532nm 感度mJ	532nm 保存性	汚れ	
1	0.35	0.39	0.35	0.36	○	本発明
2	0.24	0.25	0.3	0.31	○	本発明
3	0.36	0.38	0.38	0.39	○	本発明
4	0.29	0.3	0.12	0.13	○	本発明
5	0.34	0.35	0.35	0.38	○	本発明
6	0.15	0.15	0.25	0.26	○	本発明
7	0.09	0.09	0.1	0.12	◎	本発明
8	0.33	0.35	0.34	0.35	◎	本発明
9	0.18	0.2	0.25	0.25	◎	本発明
10	0.3	0.32	0.35	0.36	◎	本発明
11	0.22	0.25	0.08	0.08	◎	本発明
12	0.3	0.35	0.3	0.33	◎	本発明
13	0.15	0.16	0.25	0.26	◎	本発明
14	0.07	0.07	0.1	0.12	◎	本発明
15	0.11	0.12	0.11	0.13	○	本発明
16	0.12	0.12	0.1	0.12	◎	本発明
17	0.13	0.13	0.12	0.12	○	本発明
18	0.14	0.14	0.15	0.18	○	本発明
19	0.04	0.05	0.14	0.15	◎	本発明
20	0.12	0.12	0.14	0.24	◎	本発明
21	0.08	0.08	0.07	0.07	◎	本発明
22	0.09	0.09	0.07	0.07	◎	本発明
23	0.19	0.2	0.1	0.1	○	本発明
24	0.03	0.04	0.1	0.1	◎	本発明
25	0.03	0.03	0.1	0.1	◎	本発明
26	0.05	0.06	0.09	0.1	◎	本発明
27	0.2	1.2	0.4	2.1	△	比較例
28	0.25	1.4	0.35	2	△	比較例
29	0.18	1.4	0.35	1.5	△	比較例
30	0.15	0.9	0.33	1.2	△	比較例

【0114】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明により、488nm又は532nm付近の光で書込ができ、解像度、感度の良好な画像を形成できる光開始剤、ラジカル発生方法、光重合性組成物を提供することができ、これ

を用いて高感度かつ保存安定性に優れた平版印刷版作成用感光材料が作製でき、かつ本発明による平版印刷版の作成方法により高感度で保存性に優れた印刷物を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/20

識別記号

505

庁内整理番号

F I

G03F 7/20

技術表示箇所

505